

02

Нелинейная динамика иона в мультипольной радиочастотной ловушке

© Ю.В. Рождественский, С.С. Рудый[¶]

Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

[¶] E-mail: rud_sem@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2016 г.

Впервые исследуется нелинейная динамика заряженной частицы в мультипольной радиочастотной ловушке. Получено выражение для двумерного эффективного потенциала такой ловушки и определены области локализации иона. Представлено сечение Пуанкаре, которое явно демонстрирует нелинейный характер динамики иона в мультипольной ловушке.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44932.16579

Многоэлектродные (мультипольные) ловушки для молекулярных ионов, охлаждаемых жидким гелием, являются востребованными как для спектроскопии сложных молекулярных комплексов, так и для исследований химических реакций при температурах, близких к абсолютному нулю. При этом максимум эффективности охлаждения при взаимодействии ионов с буферным газом (например, гелием) достигается в той области ловушки, где влияние радиочастотного поля, удерживающего ион, минимально. Именно по этой причине наибольший интерес здесь представляют многоэлектродные ловушки, поскольку из общих соображений симметрии динамика иона в такой ловушке близка к ситуации „particle in a box“, т. е. заряженная частица внутри ловушки движется практически свободно и только вблизи „стенок“ потенциал взаимодействия резко возрастает. Несмотря на то что как гармонические [1], так и мультипольные ловушки используются для локализации различного вида структур по крайней мере последнее десятилетие [2–4], только сейчас встал вопрос о реальной пространственной структуре потенциала, а также нелинейной динамике заряженной частицы в такой ловушке.

В настоящей работе мы исследуем пространственную структуру эффективного потенциала мультипольных ловушек методом прямого усреднения по быстрым осцилляциям удерживающего радиочастотного поля (усреднение Капицы [5]) и явно находим выражения положения квазиравновесия в зависимости от параметров ловушки [6]. Кроме того, мы показываем, что динамика заряженной частицы в такой мультипольной ловушке имеет существенно нелинейный характер. В качестве объективного критерия нелинейного характера динамики иона мы приводим сечение Пуанкаре для октапольной (восьмиэлектродной) радиочастотной ловушки.

Основной принцип захвата иона в объем нелинейной двумерной радиочастотной ловушки аналогичен принципу захвата в линейную квадрупольную ловушку. Поскольку электростатическое удержание ограничено теоремой Ирншоу, для реализации стабильного захвата необходимо приложить комбинацию постоянного и переменного напряжений к соответствующим $2n$ -электродам, где n — степень полинома, описывающего соответствующий мультиполь,

$$\Phi = \frac{q}{Mr_0^n} \Omega \sum_{k=0}^n a_k x^{n-k} y^k. \quad (1)$$

Здесь $\Omega = U + V_0 \cos \omega t$ — приложенное к электродам напряжение (U — напряжение постоянной компоненты, V_0 — амплитуда переменной компоненты, ω — частота осцилляций переменного поля), $e_q = N_1 e$ — заряд иона, $M = N_2 m_H$ — масса иона, e — заряд электрона, m_H — масса атома водорода, а r_0 — расстояние между электродами.

С учетом ограничения, накладываемого уравнением Лапласа (как следствие закона сохранения энергии в консервативной системе), значения коэффициентов a_k перед членами полинома (1) можно получить из системы уравнений, приравняв к нулю коэффициенты при соответствующих степенях x, y :

$$\sum_{k=0}^n (k(k-1)x^{n-k}y^{k-2}a_k + (n-k-1)(n-k)x^{n-(k-2)}y^k a_{k+2}) = 0. \quad (2)$$

Движение заряженной частицы в поле (1) будет происходить по сложной траектории, образующейся в результате сложения векового движения иона („macromotion“) с колебаниями малой амплитуды

(„micromotion“) в силу воздействия на частицу быстро осциллирующего электрического поля. При стабильной локализации вековое движение иона описывает финитную траекторию около одного или нескольких положений квазиравновесия. Так, например, в центре квадрупольной линейной ловушки имеется единственное и всегда устойчивое положение квазиравновесия, что является прямым следствием линейности уравнений Матве. В то время как для нелинейных систем возможно появление дополнительных положений квазиравновесия, в которых ион может быть локализован за счет действия псевдопотенциала, обусловленного переменной составляющей поля. Поэтому для описания динамики необходимо найти явное выражение для псевдопотенциала. Для этого мы используем метод усреднения Капицы [5], который состоит в усреднении по периоду быстро осциллирующего поля при выделении макродвижения. В соответствии с данным методом необходимо провести разделение полного движения на микро- и макродвижение, т. е. представить координаты частицы в ловушке $x(t)$, $y(t)$ в виде сумм „медленной“ $X(t)$, $Y(t)$ и „быстрой“ $\varepsilon(t)$, $\xi(t)$ компонент

$$x = X + \varepsilon(t), \quad y = Y + \xi(t).$$

Сила, обусловленная действием переменного поля, не зависит от действия постоянного поля, а также от малых компонент $\varepsilon(t)$ и $\xi(t)$. Тогда для осциллирующих членов достаточно написать

$$\ddot{\varepsilon} = -\frac{e_q}{mr^n} (V_0 \cos(\omega t)) \sum_{i=0}^n (-i+n) X^{-1-i+n} Y^i a_i,$$

$$\ddot{\xi} = -\frac{e_q}{mr^n} (V_0 \cos(\omega t)) \sum_{i=0}^n i X^{-i+n} Y^{-1+i} a_i.$$

Дополнительный член (по отношению к вкладу постоянного поля) представляет собой среднюю кинетическую энергию осцилляционного движения, т. е. псевдопотенциал $\tilde{\Phi}$. Выразим теперь среднюю кинетическую энергию быстрых осцилляций в виде

$$\dot{\varepsilon} = \frac{e_q V_0}{\omega m r^n} (\sin(\omega t)) \sum_{i=0}^n (-i+n) X^{-1-i+n} Y^i a_i,$$

$$\dot{\xi} = \frac{e_q V_0}{\omega m r^n} (\sin(\omega t)) \sum_{i=0}^n i X^{-i+n} Y^{-1+i} a_i.$$

В результате для псевдопотенциала получим выражение в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} = \frac{\langle \dot{\xi}^2 + \dot{\xi}^2 \rangle}{2} = \frac{1}{4} \left(\frac{e_q V_0}{\omega m r^n} \right)^2 & \left(\left(\sum_{i=0}^n (-i+n) X^{-1-i+n} Y^i a_i \right) \right. \\ & \left. + \left(\sum_{i=0}^n i X^{-i+n} Y^{-1+i} a_i \right) \right)^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Далее, эффективный потенциал Φ_{eff} , в котором движется заряженная частица в ловушке, складывается из действия как постоянного Φ_0 , так и псевдопотенциала

$$\begin{aligned} \Phi_{eff} = \tilde{\Phi} + \Phi_0 = \frac{e_q U}{M r_0^n} \sum_{i=0}^n a_i X^{n-i} Y^i + \frac{1}{4} \left(\frac{e_q V_0}{\omega m r^n} \right)^2 \\ \times \left(\left(\sum_{i=0}^n (-i+n) X^{-1-i+n} Y^i a_i \right) + \left(\sum_{i=0}^n i X^{-i+n} Y^{-1+i} a_i \right) \right)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что форма эффективного потенциала прежде всего зависит от количества электродов ловушки $2n$, которое определяет порядок мультиполя n [7]. В результате усредненные по быстрым осцилляциям радиочастотного поля уравнения движения с использованием эффективного потенциала (4) могут быть записаны в виде

$$\ddot{X} = -\frac{d}{dX} \Phi_{eff}, \quad \ddot{Y} = -\frac{d}{dY} \Phi_{eff},$$

что соответствует автономной системе с двумя степенями свободы (X, \dot{X}, Y, \dot{Y}) .

Для исследования динамики заряженной частицы найдем пространственные точки, в которых эффективный потенциал (4) достигает экстремума. Такие экстремумы будут соответствовать точкам квазиравновесия, которые определяют характерные черты динамики иона. Положения точек квазиравновесия могут быть найдены из условия

$$\ddot{Y} = \dot{Y} = 0, \quad (5)$$

и в зависимости от значения и полярности постоянного напряжения возможны два основных случая.

1. $U = 0$ ($a = 0$), т.е. постоянное напряжение отсутствует. В этом случае положения квазиравновесия определяются только псевдопотенциалом (3), а уравнения движения принимают вид

$$\dot{X} = -\alpha \frac{q^2 n}{4} X(X^2 + Y^2)^{n-2},$$

$$\dot{Y} = -\alpha \frac{q^2 n}{4} Y(X^2 + Y^2)^{n-2},$$

где α — числовой коэффициент.

Соответственно в ловушке с любым числом электродов $2n$ положение центра ловушки при $X_0 = Y_0 = 0$ является единственным положением квазиравновесия. Более того, в центре ловушки для любых n движение всегда является неустойчивым, поскольку не выполняется условие асимптотической устойчивости.

2. Будем теперь считать, что значение постоянного напряжения положительно: $U > 0$ ($a > 0$). В этом случае за счет совместного действия псевдопотенциала и постоянного поля возможно возникновение дополнительных точек квазиравновесия. Решая систему двух нелинейных алгебраических уравнений (5), получим, что в этом случае система обладает $2n + 1$ положениями квазиравновесия, причем $2n$ из них являются устойчивыми (за исключением центра ловушки).

Для примера рассмотрим динамику иона в октапольной ловушке с восемью электродами ($n = 4$). На рис. 1 показана траектория движения иона в восьмиелектродной ловушке при отсутствии постоянного напряжения ($U = 0$). Видно, что происходит квазипериодическое движение (орбитирование) иона вокруг центра ловушки, когда пространственная траектория не замкнута, хотя и является финитной, причем такой характер траектории является единственным для захваченного иона вне зависимости от начальных условий. В общем случае, когда $U > 0$, в области ловушки возникают дополнительные устойчивые точки квазиравновесия. Так, на рис. 2, а приведен вид эквипотенциальных кривых эффективного потенциала (4) для восьмиелектродной ловушки. Явно видны пять положений квазиравновесия, причем четыре точки квазиравновесия на краю области локализации являются устойчивыми к малым возмущениям, а положение в центре — нет.

Физически ясно, что характер динамики заряженной частицы в мультипольной ловушке существенно зависит от начальных условий,

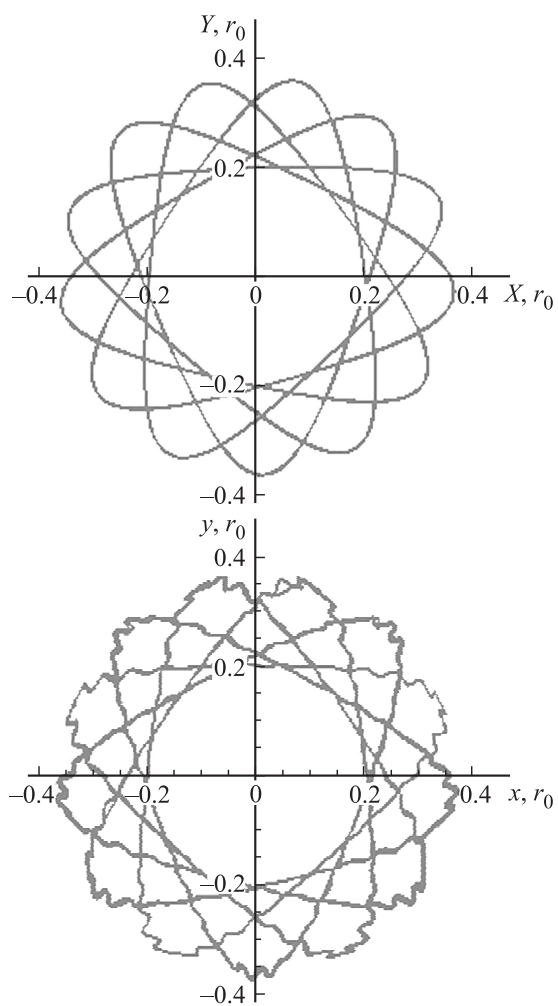


Рис. 1. Траектория движения иона в мультипольной ловушке ($n = 4$) при отсутствии постоянного напряжения ($a = 0$) усредненной (XY) и неусредненной (xy) модели для параметров $q = 0.5$ с начальными условиями $X = 0.1r_0$, $Y = 0.2r_0$, $V_{0x} = 10^5$ см/с, $V_{0y} = 0$. Поскольку положение в центре является неустойчивой точкой равновесия, имеет место квазипериодическое движение (орбитирование) вокруг центра ловушки.

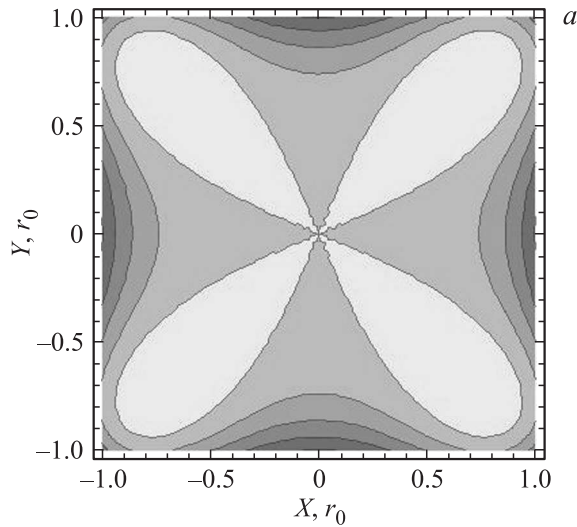


Рис. 2. *a* — эквипотенциальные поверхности эффективного потенциала октупольной ловушки ($n = 4$). Хорошо видны пять положений квазиравновесия, причем четыре из них являются устойчивыми (за исключением области вблизи центра ловушки). *b* — траектория движения иона и спектр мощности $P(\omega)$ для $x(t)$ в случае иона, локализованного в поле октупольной ловушки для усредненных уравнений при инжектировании в центр. Непрерывность спектра отражает хаотичность движения. Параметры инжектирования $a = 0.1$, $q = 0.5$, начальные условия $X = 0.01r_0$, $Y = 0.02r_0$, $V_{0X} = -2 \cdot 10^4$ см/с, $V_{0Y} = 1 \cdot 10^4$ см/с. *c* — то же, что на части *b* для усредненных уравнений движения $X(t)$.

которые образуют четырехмерное фазовое пространство. При этом заряженная частица может демонстрировать весь спектр движений от квазипериодического до стохастического. Например, в верхней части рис. 2, *c* показана траектория частицы в октупольной ловушке, когда движение происходит вокруг всех устойчивых положений квазиравновесия при инжектировании частицы вдали от точек минимума эффективного потенциала. В этом случае траектория частицы в фазовом пространстве плотно заполняет все пространство ловушки, и спектр частот колебаний иона становится непрерывным, что соответствует хаотичной динамике, т. е. консервативному хаосу [8].

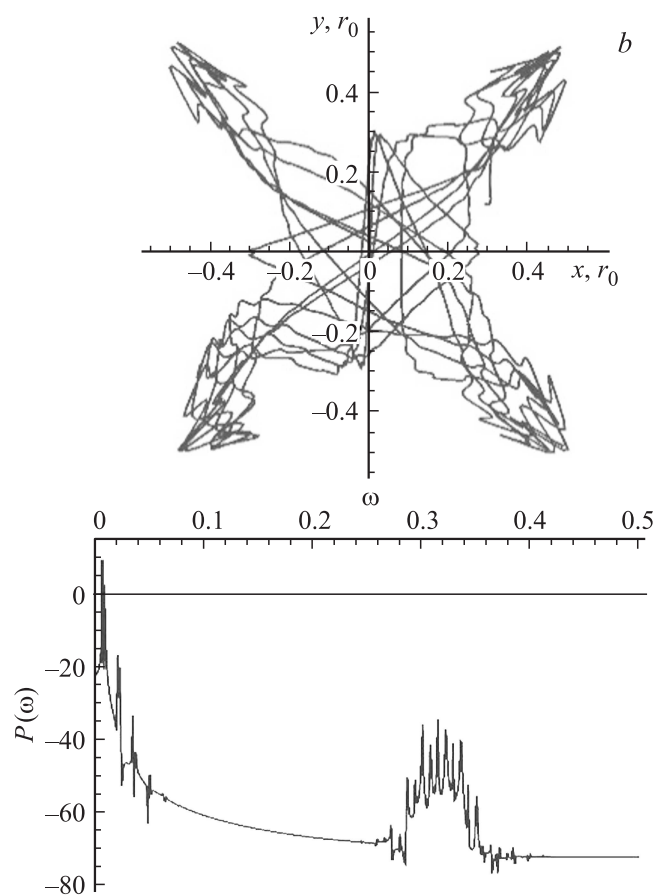


Рис. 2 (продолжение).

Отметим, что представленные выше результаты получены на основе усредненных уравнений движения иона в многоэлектродной ловушке. При этом особенно важным является тот факт, что такое усреднение в полной мере сохраняет основные эффекты динамики локализованного иона без проведения усреднения. Например, на рис. 2, *b* представлены траектория и спектр частот колебаний иона в октупольной ловушке

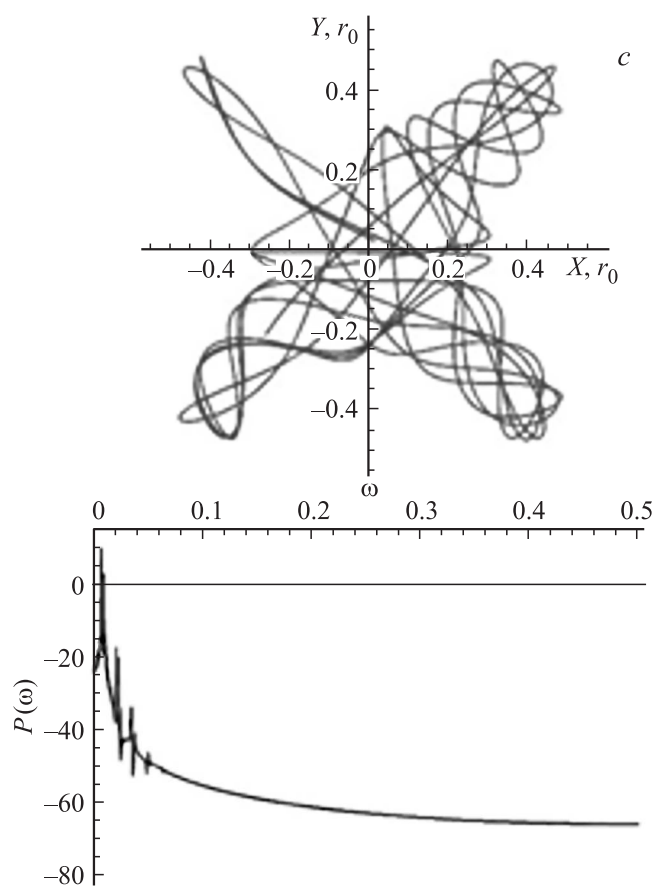


Рис. 2 (продолжение).

в одном из ортогональных направлений для неусредненных уравнений движения, соответствующих потенциалу (1) с наложенным условием (2). Из сравнения рис. 2, *b* с рис. 2, *c* видно, что в результате усреднения методом Капицы происходит потеря части высокочастотных гармоник в спектре колебаний иона в ловушке. Однако в широкой области частот спектр все равно остается непрерывным, что свидетельствует

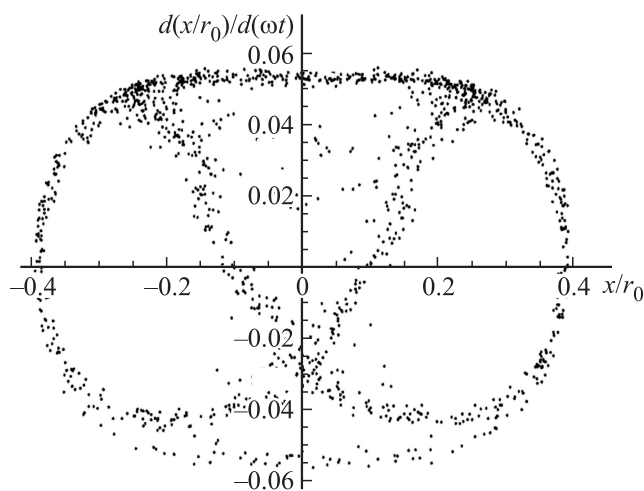


Рис. 3. Двойное отображение Пуанкаре траектории иона октупольной ловушки в плоскости $X-X'$. Наблюдается глобальная стохастичность с островками устойчивости. Параметры инжектирования $a = 0.05$, $a = 0.5$.

о сохранении основной черты динамики — хаотического характера движения.

Наконец, мы построили сечение Пуанкаре $X - X'$ фазовой плоскости уравнений движения иона в октупольной ловушке за период управления 2τ (рис. 3). Вид сечения Пуанкаре указывает на стохастичность движения, поскольку траектория иона полностью заполняет некоторый объем в фазовом пространстве, что является следствием разрушения интеграла движения и позволяет судить о стохастической неустойчивости нелинейной динамики иона.

В заключение подчеркнем, что метод усреднения Капицы для получения псевдопотенциала может эффективно использоваться для описания нелинейной динамики иона в мультипольной ловушке. В результате для радиочастотной ловушки с любым количеством электродов может быть получен соответствующий псевдопотенциал и найдены области квазиравновесия, положения которых позволяют качественно исследовать динамику иона. При этом в мультипольных ловушках всегда имеют место различные типы динамики в зависимости от начальных

условий и параметров ловушки. Так, при равенстве нулю постоянного напряжения ($U = 0$) движение иона всегда будет квазипериодическим вне зависимости от точки входа иона в ловушку. В то же время для $U \neq 0$ имеет место существенная зависимость от начальных условий иона, что приводит к существованию в одной ловушке нескольких динамических режимов (как почти периодического, так и стохастического со сплошным спектром мощности).

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект 3.821.2014/К), грантом 074-U01 для лидирующих университетов РФ и грантом РФФИ 17-02-00598 А.

Список литературы

- [1] Дьячков Л.Г. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 12. С. 81.
- [2] Asvany O., Brünken S., Kluge L., Schlemmer S. // Appl. Phys. B. 2014. V. 114. N 1. P. 203.
- [3] Gärtner S., Krieg J., Klemann A., Asvany O., Brünken S., Schlemmer S. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. N 39. P. 9975.
- [4] Wester R. // J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. 2009. V. 42. N 15. P. 154001.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1988. 215 с.
- [6] Рудый С.С., Рождественский Ю.В. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 4. С. 53.
- [7] Силады М. Электронная и ионная оптика. М.: Мир, 1990. 639 с.
- [8] Мун Ф. Хаотические колебания. М.: Мир, 1990. 311 с.